

516, 921  
10/516921

(12) NACH DEM VERTRÄG VON 20. MÄRZ 1970 DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

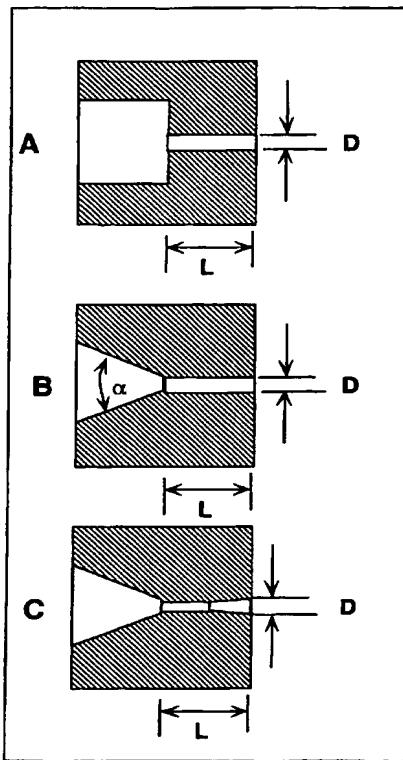
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/106544 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 9/00  
(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). SCHMIED, Bernhard [DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Robert-Blum-Str.40, 68199 Mannheim (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). RUCH, Joachim [DE/DE]; Glemsgaustrasse 97 B, 70499 Stuttgart (DE).  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05952  
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 2003 (06.06.2003)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität: 102 26 749 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).  
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).  
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDABLE POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREM POLYSTYROL



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing expandable polystyrene with a molecular weight  $M_w$  in excess of 170,000 g/mol. According to the invention, a styrene polymer melt containing an expanding agent and having a temperature of at least 120 °C is passed through a spinneret comprising bores, whose diameter at the spinneret exit measures a maximum 1.5 mm, and is then granulated. The invention also relates to expandable styrene polymers (EPS) with a molecular weight  $M_w$  of more than 170,000 g/mol and between 0.05 and 1.5 wt. % inherent moisture.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschliessend granuliert., sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/106544 A2



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Verfahren zur Herstellung von expandierbarem Polystyrol

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch 10 eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschließend granuliert, sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.

15

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die 20 Polymerivate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfraktionen gesiebt werden müssen.

25 Weiterhin können expandierte (z. B. US 3,817 669) und expandierbare Styrolpolymerate durch Extrusionsverfahren (GB-A- 1 062 307) hergestellt werden und). Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze 30 mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

35 Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringerter Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischnickextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischnickextruder beobachtet man in der Re- 40 gel einen signifikanten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammenschutzmittel.

Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen 45 der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch Extrusion her-

gestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

Aufgabe der vorliegende Erfindung war es, den vorgenannten Nach-  
5 teilen abzuhelfen und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstel-  
lung von expandierbaren Styrolpolymergranulaten mit kleiner  
Granulatgröße und einheitlicher Granulatgrößenverteilung bereit-  
zustellen, die sich insbesondere zu Schaumstoffen mit homogener  
Struktur und hoher Zellzahl verschäumen lassen.

10

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden sowie  
expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht  $M_w$   
von mehr als 170.000 g/mol, die 0,05 bis 1,5 Gew-% Innenwasser  
enthalten.

15

Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten  $M_w$   
von unter 170.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen.  
Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht  
im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevor-  
20 zugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf. Aufgrund des  
Molekulargewichtsabbau durch Scherung und/oder Temperatur-  
einwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polysty-  
rols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht  
des eingesetzten Polystyrols.

25

Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die  
Strangauflaufweitung nach dem Düseaustritt möglichst gering sein. Es  
hat sich gezeigt, dass die Strangauflaufweitung unter anderem durch  
die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst  
30 werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevor-  
zugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit  
 $M_w/M_n$  von höchstens 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5  
bis 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6  
aufweisen.

35

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS),  
Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol  
oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol- $\alpha$ -Methstyrol-copolymere,  
Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril  
40 (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-  
Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol  
(MABS)- polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylen-  
ether (PPE) eingesetzt.

45 Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mecha-  
nischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenen-  
falls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit

thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT),  
5 Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Des Weiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch  
10 mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydiolen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

15 Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in  
20 der Regel in Mengen von maximal 30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem  
25 Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolyermatschmelze. Als Treibmittel, eigenen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlen-  
30 wasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pantan, n-Pantan eingesetzt.

Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden.  
35 Die kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe vor der Treibmitteldosierung. Eine homogene Verteilung des Wassers kann mittels Knetelementen oder statischen Mischern erreicht werden.

40 Die zugesetzte Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen  $\alpha$ , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 aufweisen. In der Regel sind 0,05 bis  
45 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15  $\mu\text{m}$  bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

5

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l auf.

Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminiumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B. Organosilane oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen und bei niedrigen Scherraten, z. B kleiner 30/sec über einen Seitenextruder oder über einen statischen Mischer einzumischen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, oligomere Syrolpolymere, Phtalate in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat eingesetzt werden.

25

Die höhermolekularen Styrolpolymerisate erlauben dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert werden kann. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangauflaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 0,9 mm gezielt einstellen.

45

Neben der Molekulargewichtsverteilung kann die Strangauflaufweitung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Beispiele für geeignete Düsengeometrien sind in Figur 1 gezeigt. Die Länge (L) bezeichnet den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 - 10.

Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsenaustritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner  $180^\circ$ , bevorzugt im Bereich von 30 bis  $120^\circ$  auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner  $90^\circ$ , bevorzugt im Bereich von 15 bis  $45^\circ$ . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, umfasst die Schritte

- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren,
- 30 b) Entgasung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens  $150^\circ\text{C}$ ,
- 35 d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens  $120^\circ\text{C}$ ,
- 40 e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt f) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgen.

5 Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpägnierung in Stufe c) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS)

10 mit niedrigen Styrolmonomerengehalten, da die mechanischen Scherwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomerengehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmomomerengehalten, ist es ferner zweckmäßig, den

15 mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Minuten in den Stufen c) bis e) eingehalten.

20 Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.

25 Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomerengehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische

30 Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen

35 expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichtet werden.

Beispiele:

40 Für die Beispiele wurde eine treibmittelhaltige Polystyrolschmelze aus PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ( $M_w = 280.000$  g/mol, Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n = 3.0$ ) und 6 Gew.-% n-Pentan eingesetzt, sofern in den Beispielen keine andere Angaben gemacht werden.

## Beispiel 1:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelztemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Der Styrolmonomerengehalt wurde zu 400 ppm bestimmt.

10

Durch Erhöhung der Schmelztemperatur verringerte sich der Granulatdurchmesser.

15

Schmelztemperatur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
160	1,0
180	0,8
200	0,65

20

## Beispiel 2:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Temperatur der Schmelze und der Düsenplatte betrug jeweils 200°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 0,65 mm.

30

Schmelztemperatur (°C)	Düsenplattentemperatur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
200	180	0,80
200	200	0,65
200	220	0,60
200	240	0,55

40

## Beispiel 3:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, mit konischem Einlaufwinkel entsprechend Form B in Fig. 1) gefördert. Die Schmelztemperatur betrug 180°C.

Einlaufwinkel ( $\alpha$ )	Granulatdurchmesser (mm)
180°	0,8
90°	0,7
45°	0,65
30°	0,60

Beispiel 4:

10 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

Düsenform nach Fig. 1	Granulatdurchmesser (mm)
B	1,1
C	0,72

Beispiel 5:

25 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm, entsprechend Form A) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

Zusatz	Granulatdurchmesser (mm)
ohne	1,1
3 Gew.-% Mineralöl	0,8
5 Gew.-% Butylbenzylphthalat	0,8
5 Gew.-% niedermolekulares GPPS ( $M_W = 5000$ )	0,75

40 Beispiel 6:

Es wurden Polystyrole mit den Eigenschaften aus Beispiel 1 aber unterschiedlichen Uneinheitlichkeiten  $M_W/M_n$  eingesetzt. Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde 45 mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen

(Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelztemperatur betrug 180°C.

5	Mw/Mn	Granulatdurchmesser
		(mm)
10	3	0,8
	2	0,6
	1,5	0,5

Beispiel 7:

15 Zu einer Polystyrolschmelze (PS 158 K) wurden 0,1 Gew.-% Wasser und 6 Gew.-% n-Pentan zugegeben und mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelztemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Po-  
 20 lystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden mit strömendem Was-  
 serdampf zu Schaumpartikeln mit feinzelliger Schaumstruktur ex-  
 pandiert, die unter einem Mikroskop ausgewertet wurde. Die Zell-  
 zahl betrug ca 4 bis 4,5 Zellen/mm. Über 90% der Innenwasser-  
 25 tröpfchen wies einen Durchmesser von 1,5 µm auf.

Beispiel 8:

Beispiel 7 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass der  
 30 Polymerschmelze 0,6 Gew.% Wasser zugesetzt wurden. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit feinzelliger Schaumstruktur expandiert, die unter einem Mikroskop ausgewertet  
 35 wurde. Die Zellzahl betrug ca. 8 bis 8,5 Zellen/mm. Über 90% der Innenwassertröpfchen wies einen Durchmesser von 10,5 µm auf.

Beispiel 9:

40 Zu einer Polystyrolschmelze (PS 158 K) wurden 6 Gew.-% n-Pentan, 0,3 Ge.-% eines Polystyrol/Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer als Dispergierhilfsmittel und 0,8 Gew.-% Silbermetallpigment, je-  
 weils bezogen auf die Polymerschmelze, zugegeben und mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser  
 45 am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) ge-  
 fördert. Die Schmelztemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen

10

Granulatdurchmesser von 1,0 mm und wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit homogener Schaumstruktur expandiert.

Beispiel 10:

5

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 0,8 Gew.-% eines goldmetalligen Farbpigmentes und 0,3 Gew.-% Organosilan als Dispergierhilfsmittel zugesetzt wurden. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulat-  
10 durchmesser von 1,0 mm und wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit homogener Schaumstruktur expandiert.

Beispiel 11:

15 Eine treibmittelhaltige Polymerschmelze (Polystyrol mit einer Viskositätszahl VZ von 74 ml/g, mittlerem Molekulargewicht  $M_w$  von 190.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von 3,0 und 6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit einem Durchsatz von 300 kg/h über ein Anfahrventil mit öfbeheizter, einstellbarer Drosselvorrichtung  
20 (Anfahrschmelzedruck ca. 180 bar) durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen mit 0,6 mm Durchmesser am Düsenaustritt gefördert. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate zeigten eine enge Partikelgrößenverteilung, wobei 80% der Partikel einen Durchmesser im Bereich von 0,62 bis 0,8 mm aufwiesen. Der Restmonomeren-  
25 gehalt wurde zu 325 ppm bestimmt.

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren  
5 mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm betragen, fördert und anschließend granuliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol aufweist.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit  $M_w/M_n$  von höchstens 3,5 aufweist.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Styrolpolymer glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) einsetzt.  
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze in homogener Verteilung 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Treibmittel, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoholen, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, enthält.  
30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze Weichmacher, wie Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phthalate in Anteilen im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat enthalten.  
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die treibmittelhaltige Styrolpolymer-schmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C durch die Düsenplatte fördert.  
40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Düsenplatte mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt.

5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,2 mm liegt.

10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit einem Verhältnis L/D (Länge (L) des Düsenbereichs, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser am Düsenaustritt entspricht, zum Durchmesser (D) am Düsenaustritt) von mindestens 2 aufweist.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düseneintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt ist.

20

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Einlauf mit einem Einlaufwinkel  $\alpha$  kleiner  $180^\circ$  aufweist.

25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf mit einem Auslaufwinkel  $\beta$  kleiner  $90^\circ$  aufweist.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit unterschiedlichen Austrittsdurchmessern (D) aufweist.

35

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze 0,05 bis 1,5 Gew-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymere, enthält.

40

16. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht Mw von mehr als 170.000 g/mol, umfassend die Schritte

45

a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren,

b) Entgasungung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,

- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- 5 d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C
- 10 e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt f) direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgt.

18. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie höchstens 500 ppm an Styrolmonomeren enthalten.

19. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 1,5 Gew-% Innenwasser enthalten.

25 20. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 µm vorliegen.

30 21. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Expansionsvermögen  $\alpha$  höchstens 125 beträgt.

35 22. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form von Granulaten mit einem Durchmesser von 0,4 bis 1,8 mm vorliegen.

40 23. Expandierbare Styrolpolymergranulaté (EPS) nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l aufweisen.

45 24. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 bis 30 Gew.-% Pigmente enthalten.

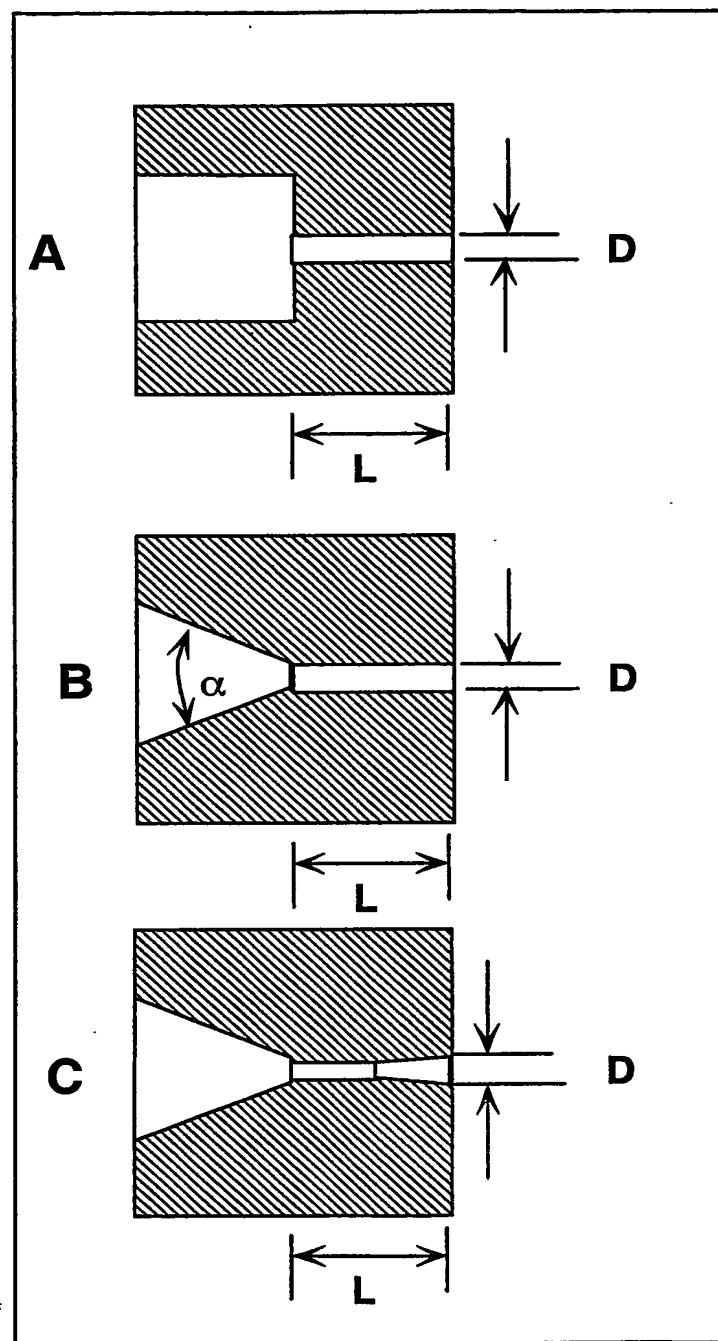


Fig. 1

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2003/106544 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 9/16, B29C 44/34

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). SCHMIED, Bernhard [DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Robert-Blum-Str.40, 68199 Mannheim (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). RUCH, Joachim [DE/DE]; Glemsgastrasse 97 B, 70499 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005952

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 2003 (06.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 26 749 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

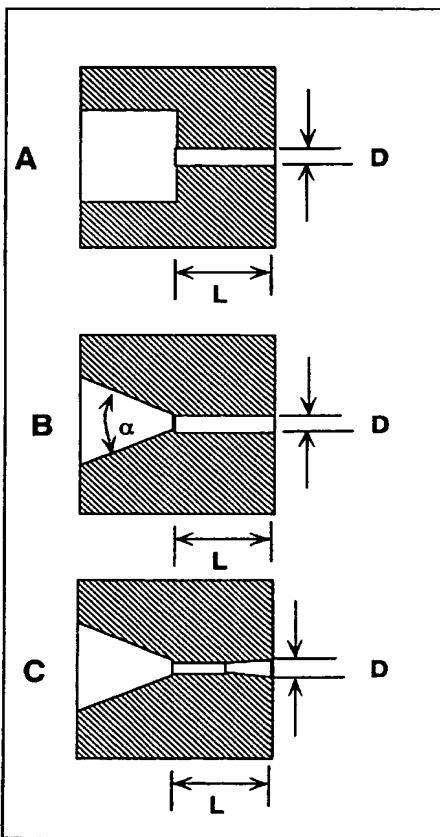
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDABLE POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREM POLYSTYROL



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing expandable polystyrene with a molecular weight  $M_w$  in excess of 170,000 g/mol. According to the invention, a styrene polymer melt containing an expanding agent and having a temperature of at least 120 °C is passed through a spinneret comprising bores, whose diameter at the spinneret exit measures a maximum 1.5 mm, and is then granulated. The invention also relates to expandable styrene polymers (EPS) with a molecular weight  $M_w$  of more than 170,000 g/mol and between 0.05 and 1.5 wt. % inherent moisture.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschliessend granuliert., sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:** 1. April 2004

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08J9/16 B29C44/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08J B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/43442 A (EBERSTALLER ROMAN ; SUNPOR KUNSTSTOFF GES MBH (AT); ARDUINI SCHUSTER M) 27 July 2000 (2000-07-27) example 1 page 4, lines 1-3 claims	1,2,4-6, 9
A	US 4 644 013 A (YAMAGISHI TSUKASA ET AL) 17 February 1987 (1987-02-17) example 2 claims	1,2
A	US 4 606 873 A (BIGLIONE GIANFRANCO ET AL) 19 August 1986 (1986-08-19)  example 1 claims	1,4,5, 7-9,17, 22,23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

16 December 2003

02/01/2004

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05952

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 271 886 A (FULLER DENNIS ET AL) 21 December 1993 (1993-12-21) example 1 claims -----	1,2,4
A	US 6 340 713 B1 (BRAUN FRANK ET AL) 22 January 2002 (2002-01-22) examples 12,15 claims -----	1,2,4,7, 9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/05952

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0043442	A	27-07-2000		AT 406477 B AT 9999 A WO 0043442 A1 AT 248884 T AU 3026100 A CA 2360527 A1 CZ 20012607 A3 DE 20080008 U1 DE 50003533 D1 DK 1159338 T3 EP 1159338 A1 HR 20010555 A1 HU 0105395 A2 NO 20013630 A PL 349880 A1 SI 20583 A SK 9902001 A3 US 6465533 B1	25-05-2000 15-10-1999 27-07-2000 15-09-2003 07-08-2000 27-07-2000 13-03-2002 15-11-2001 09-10-2003 08-12-2003 05-12-2001 31-08-2002 29-05-2002 24-07-2001 23-09-2002 31-12-2001 03-12-2001 15-10-2002
US 4644013	A	17-02-1987		JP 1696651 C JP 3067106 B JP 59187035 A JP 1729351 C JP 4016332 B JP 59188413 A JP 60020943 A CA 1225200 A1 DE 3413083 A1 FR 2543964 A1 GB 2140422 A , B KR 8601742 B1	28-09-1992 21-10-1991 24-10-1984 29-01-1993 23-03-1992 25-10-1984 02-02-1985 04-08-1987 11-10-1984 12-10-1984 28-11-1984 20-10-1986
US 4606873	A	19-08-1986		IT 1163386 B DE 3479412 D1 EP 0126459 A2 JP 1957955 C JP 5059138 B JP 59221340 A	08-04-1987 21-09-1989 28-11-1984 10-08-1995 30-08-1993 12-12-1984
US 5271886	A	21-12-1993		NONE	
US 6340713	B1	22-01-2002		WO 9851735 A1 AT 196158 T AU 2897997 A DE 59702327 D1 EP 0981574 A1 JP 2001525001 T	19-11-1998 15-09-2000 08-12-1998 12-10-2000 01-03-2000 04-12-2001

# INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/05952

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J9/16 B29C44/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/43442 A (EBERSTALLER ROMAN ; SUNPOR KUNSTSTOFF GES MBH (AT); ARDUINI SCHUSTER M) 27. Juli 2000 (2000-07-27) Beispiel 1 Seite 4, Zeilen 1-3 Ansprüche	1, 2, 4-6, 9
A	US 4 644 013 A (YAMAGISHI TSUKASA ET AL) 17. Februar 1987 (1987-02-17) Beispiel 2 Ansprüche	1, 2
A	US 4 606 873 A (BIGLIONE GIANFRANCO ET AL) 19. August 1986 (1986-08-19) Beispiel 1 Ansprüche	1, 4, 5, 7-9, 17, 22, 23
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. Dezember 2003

02/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

INTERNATIONALER ~~RECHENBERICHT~~ **RECHENBERICHT**

Internationaler Markenzeichen

PCT/EP 03/05952

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 271 886 A (FULLER DENNIS ET AL) 21. Dezember 1993 (1993-12-21) Beispiel 1 Ansprüche -----	1, 2, 4
A	US 6 340 713 B1 (BRAUN FRANK ET AL) 22. Januar 2002 (2002-01-22) Beispiele 12, 15 Ansprüche -----	1, 2, 4, 7, 9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/05952

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0043442	A	27-07-2000		AT 406477 B AT 9999 A WO 0043442 A1 AT 248884 T AU 3026100 A CA 2360527 A1 CZ 20012607 A3 DE 20080008 U1 DE 50003533 D1 DK 1159338 T3 EP 1159338 A1 HR 20010555 A1 HU 0105395 A2 NO 20013630 A PL 349880 A1 SI 20583 A SK 9902001 A3 US 6465533 B1		25-05-2000 15-10-1999 27-07-2000 15-09-2003 07-08-2000 27-07-2000 13-03-2002 15-11-2001 09-10-2003 08-12-2003 05-12-2001 31-08-2002 29-05-2002 24-07-2001 23-09-2002 31-12-2001 03-12-2001 15-10-2002
US 4644013	A	17-02-1987		JP 1696651 C JP 3067106 B JP 59187035 A JP 1729351 C JP 4016332 B JP 59188413 A JP 60020943 A CA 1225200 A1 DE 3413083 A1 FR 2543964 A1 GB 2140422 A ,B KR 8601742 B1		28-09-1992 21-10-1991 24-10-1984 29-01-1993 23-03-1992 25-10-1984 02-02-1985 04-08-1987 11-10-1984 12-10-1984 28-11-1984 20-10-1986
US 4606873	A	19-08-1986		IT 1163386 B DE 3479412 D1 EP 0126459 A2 JP 1957955 C JP 5059138 B JP 59221340 A		08-04-1987 21-09-1989 28-11-1984 10-08-1995 30-08-1993 12-12-1984
US 5271886	A	21-12-1993		KEINE		
US 6340713	B1	22-01-2002		WO 9851735 A1 AT 196158 T AU 2897997 A DE 59702327 D1 EP 0981574 A1 JP 2001525001 T		19-11-1998 15-09-2000 08-12-1998 12-10-2000 01-03-2000 04-12-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**